



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112786798 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 07

(21) 申请号 202011642717.8

H10K 71/12 (2023.01)

(22) 申请日 2020.12.30

H10K 71/15 (2023.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 赵芳

申请公布号 CN 112786798 A

(43) 申请公布日 2021.05.11

(73) 专利权人 广东聚华印刷显示技术有限公司

地址 510000 广东省广州市黄埔区光谱中

路11号云升科学园1号楼1F

(72) 发明人 蒋杰 庄锦勇 李雪

(74) 专利代理机构 深圳市世纪恒程知识产权代

理事务所 44287

专利代理师 宋朝政

(51) Int. Cl.

H10K 50/15 (2023.01)

H10K 50/17 (2023.01)

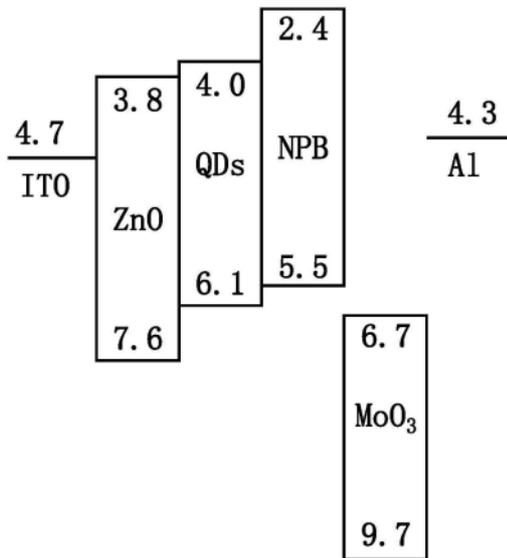
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

发光材料组合物及其应用

(57) 摘要

本发明公开一种发光材料组合物及其应用,所述发光材料组合物包括发光材料、电子受体掺杂剂、第一有机溶剂和第二有机溶剂,其中,所述第一有机溶剂用以分散所述发光材料,所述第二有机溶剂用以分散所述电子受体掺杂剂。本发明通过在发光材料中掺杂所述电子受体掺杂剂,一方面能够使发光层能带弯曲,减少空穴的注入势垒,另一方面也能提高发光层的空穴传输能力和速率,从而改善了电子和空穴注入不平衡的问题。



1. 一种发光材料组合物,其特征在于,所述发光材料组合物包括发光材料、电子受体掺杂剂、第一有机溶剂和第二有机溶剂,其中,所述第一有机溶剂用以分散所述发光材料,所述第二有机溶剂用以分散所述电子受体掺杂剂;

所述电子受体掺杂剂为p型有机分子,所述电子受体掺杂剂的LUMO能级为-5.25~-5.45eV;其中,所述电子受体掺杂剂包括2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌和1,3,4,5,7,8-六氟四氰基萘醌二甲烷中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的发光材料组合物,其特征在于,所述发光材料包括量子点;和/或,

所述第一有机溶剂包括四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、正辛烷、正己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、1,4-二氧杂环己烷、四氢萘、十四烷、十六烷、正辛基苯、十四酸异丙酯、癸基环己烷、十氢萘、十六烯、联环己烷、十一烷基环己烷、长叶烯、环十二烯、正辛基环己烷、十二烷基环己烷、十二烷基苯、十一烷基环己烷、正辛基苯基醚和甲基丙烯酸异冰片酯中的至少一种;和/或,

所述第二有机溶剂包括甲苯、二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、三甲苯、氯苯和邻二氯苯中的至少一种;和/或,

所述电子受体掺杂剂的质量为所述发光材料质量的0.1~10%;和/或,

所述发光材料在所述发光材料组合物中的浓度为5~15mg/mL。

3. 一种如权利要求1至2任意一项所述的发光材料组合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将发光材料分散于第一有机溶剂中,得到发光材料分散液;

将电子受体掺杂剂分散于第二有机溶剂中,得到电子受体掺杂剂分散液;

将所述发光材料分散液和所述电子受体掺杂剂分散液混合均匀,得到发光材料组合物。

4. 如权利要求3所述的发光材料组合物的制备方法,其特征在于,将所述发光材料分散液和所述电子受体掺杂剂分散液混合均匀,得到发光材料组合物的步骤,包括:

将所述电子受体掺杂剂分散液逐滴滴入所述发光材料分散液中,并且每滴入一滴所述电子受体掺杂剂分散液后均震荡混合均匀,直至所述电子受体掺杂剂分散液添加完毕,得到发光材料组合物。

5. 一种发光二极管,其特征在于,所述发光二极管的发光层的材质包括如权利要求1至2任意一项所述的发光材料组合物,或者包括由如权利要求3或4所述的制备方法所制得的发光材料组合物。

6. 一种发光二极管的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

取如权利要求1至2任意一项所述的发光材料组合物作为原料,依次进行涂膜、抽真空处理和热处理,制备形成发光层。

7. 如权利要求6所述的发光二极管的制备方法,其特征在于,所述热处理的处理温度为110~130°C、处理时间为10~40min。

8. 一种显示装置,其特征在于,包括如权利要求5所述的发光二极管,或者包括如权利要求6或7所述的制备方法所制得的发光二极管。

发光材料组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及显示装置技术领域,特别涉及发光二极管技术领域,具体涉及发光材料组合物及其应用。

背景技术

[0002] 现有显示装置中通常以发光二极管作为光源,传统发光二极管一般采用电子传输层(ETL)/发光层(EML)/空穴传输层(HTL)的三明治结构,ETL将由阴极注入的电子传输到EML,而空穴则由阳极注入,经HTL传输到EML,电子和空穴在EML发生复合辐射而实现发光。

[0003] ETL一般选用氧化锌(ZnO)、氧化钛(TiO₂)、氧化锡(SnO₂)等无机半导体氧化物,具有较高的电子迁移率和匹配的导带能级;HTL则一般选用有机化合物,如聚乙烯咪唑(PVK)、聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](poly-TPD)、聚[(9,9-二正辛基芴基-2,7-二基)-alt-(4,4'-(N-(4-正丁基)苯基)-二苯胺)](TFB)等等,但这些有机化合物的电荷迁移能力远不如无机氧化物;而且常用的空穴传输材料HOMO能级大多在5.2eV左右,与发光层的价带能级之间存在较大的势垒,造成空穴很难注入到发光层,由此造成了电子和空穴注入不平衡的问题,进而导致发光二极管存在发光效率低、寿命不佳等问题,严重制约了发光二极管的商业发展。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的是提出一种发光材料组合物及其应用,旨在解决现有发光二极管结构中电子和空穴注入不平衡的问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明提出一种发光材料组合物,所述发光材料组合物包括发光材料、电子受体掺杂剂、第一有机溶剂和第二有机溶剂,其中,所述第一有机溶剂用以分散所述发光材料,所述第二有机溶剂用以分散所述电子受体掺杂剂。

[0006] 可选地,所述发光材料包括量子点;和/或,

[0007] 所述电子受体掺杂剂为p型有机分子(特别地,为p型有机小分子);和/或,

[0008] 所述第一有机溶剂包括四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、正辛烷、正己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、1,4-二氧杂环己烷、四氢萘、十四烷、十六烷、正辛基苯、十四酸异丙酯、癸基环己烷、十氢萘、十六烯、联环己烷、十一烷基环己烷、长叶烯、环十二烯、正辛基环己烷、十二烷基环己烷、十二烷基苯、十一烷基环己烷、正辛基苯基醚和甲基丙烯酸异冰片酯中的至少一种;和/或,

[0009] 所述第二有机溶剂包括甲苯、二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、三甲苯、氯苯和邻二氯苯中的至少一种;和/或,

[0010] 所述电子受体掺杂剂的质量为所述发光材料质量的0.1~10%;和/或,

[0011] 所述发光材料在所述发光材料组合物中的浓度为5~15mg/mL。

[0012] 可选地,所述电子受体掺杂剂的LUMO能级为-5.25~-5.45eV。

[0013] 可选地,所述电子受体掺杂剂包括2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氟二甲基对苯醌

和1,3,4,5,7,8-六氟四氰基萘醌二甲烷中的至少一种。

[0014] 本发明还提出一种如上所述的发光材料组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 将发光材料分散于第一有机溶剂中,得到发光材料分散液;

[0016] 将电子受体掺杂剂分散于第二有机溶剂中,得到电子受体掺杂剂分散液;

[0017] 将所述发光材料分散液和所述电子受体掺杂剂分散液混合均匀,得到发光材料组合物。

[0018] 可选地,将所述发光材料分散液和所述电子受体掺杂剂分散液混合均匀,得到发光材料组合物的步骤,包括:

[0019] 将所述电子受体掺杂剂分散液逐滴滴入所述发光材料分散液中,并且每滴入一滴所述电子受体掺杂剂分散液后均震荡混合均匀,直至所述电子受体掺杂剂分散液添加完毕,得到发光材料组合物。

[0020] 本发明还提出一种发光二极管,所述发光二极管的发光层的材质包括如上所述的发光材料组合物,或者包括由如上所述的制备方法所制得的发光材料组合物。

[0021] 本发明还提出一种发光二极管的制备方法,包括以下步骤:

[0022] 取如上所述的发光材料组合物作为原料,依次进行涂膜、抽真空处理和热处理,制备形成发光层。

[0023] 可选地,所述热处理的处理温度为110~130℃、处理时间为10~40min。

[0024] 本发明还提出一种显示装置,包括如上所述的发光二极管,或者包括由如上所述的制备方法所制得的发光二极管。

[0025] 本发明提供的技术方案中,所述发光材料组合物包括发光材料、电子受体掺杂剂、第一有机溶剂和第二有机溶剂,通过在发光材料中掺杂所述电子受体掺杂剂,一方面能够使发光层能带弯曲,减少空穴的注入势垒,另一方面也能提高发光层的空穴传输能力和速率,从而改善了电子和空穴注入不平衡的问题;同时,通过将所述发光材料和电子受体掺杂剂分别采用所述第一有机溶剂和第二有机溶剂来分散,使得所述发光材料和电子受体掺杂剂的溶解性较好,且制备成发光层时的成膜性好、不易析出。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅为本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0027] 图1为现有技术提供的发光二极管器件的结构示意图;

[0028] 图2为现有技术提供的发光二极管器件的能级示意图;

[0029] 图3为本发明提供的发光材料组合物的一实施例应用于发光二极管器件发光层时的掺杂原理示意图;

[0030] 图4为本发明提供的发光材料组合物的另一实施例应用于发光二极管器件发光层时的掺杂原理示意图;

[0031] 图5为本发明提供的发光二极管的一实施例的结构示意图;

[0032] 图6为图5提供的发光二极管的能级示意图;

[0033] 图7为图5提供的发光二极管的载流子注入示意图。

[0034] 附图标号说明：

标号	名称	标号	名称
10	基板	50a	第一空穴传输层
20	第一电极	50b	第二空穴传输层
30	电子传输层	60	第二电极
40	发光层		

[0036] 本发明目的的实现、功能特点及优点将结合实施例，参照附图做进一步说明。

具体实施方式

[0037] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。另外，全文中出现的“和/或”的含义，包括三个并列的方案，以“A和/或B”为例，包括A方案、或B方案、或A和B同时满足的方案。此外，各个实施例之间的技术方案可以相互结合，但是必须是以本领域普通技术人员能够实现为基础，当技术方案的结合出现相互矛盾或无法实现时应当认为这种技术方案的结合不存在，也不在本发明要求的保护范围之内。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0038] 现有显示装置中通常以发光二极管作为光源，传统发光二极管一般采用电子传输层(ETL)/发光层(EML)/空穴传输层(HTL)的三明治结构，ETL将由阴极注入的电子传输到EML，而空穴则由阳极注入，经HTL传输到EML，电子和空穴在EML发生复合辐射而实现发光，其具体结构以倒置器件为例，如图1所示，包括依次设置的第一电极10、电子传输层20、发光层40、空穴传输层(图1中空穴传输层包括第一空穴传输层50a和第二空穴传输层50b)和第二电极60。

[0039] ETL一般选用氧化锌(ZnO)、氧化钛(TiO₂)、氧化锡(SnO₂)等无机半导体氧化物，具有较高的电子迁移率和匹配的导带能级；HTL则一般选用有机化合物，如聚乙烯咪唑(PVK)、聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](poly-TPD)、聚[(9,9-二正辛基芴基-2,7-二基)-alt-(4,4'-(N-(4-正丁基)苯基)-二苯胺)](TFB)等等，但这些有机化合物的电荷迁移能力远不如无机氧化物；而且常用的空穴传输材料HOMO能级大多在5.2eV左右(如图2所示，图2中，第一电极为氧化铟锡(ITO)，电子传输层为氧化锌(ZnO)，发光层为量子点发光层(QDs)，第一空穴传输层为N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)，第二空穴传输层为三氧化钼(MoO₃)，第二电极为Al)，与发光层的价带能级之间存在较大的势垒，造成空穴很难注入到发光层，由此造成了电子和空穴注入不平衡的问题，进而导致发光二极管存在发光效率低、寿命不佳等问题，严重制约了发光二极管的商业发展。

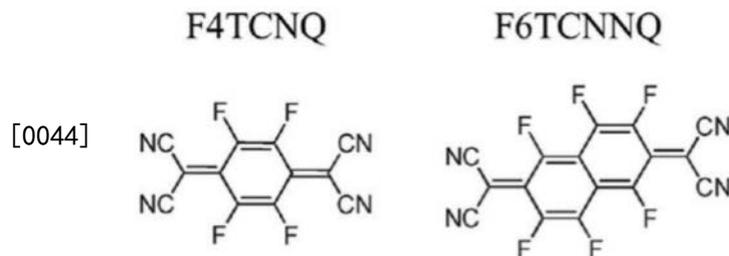
[0040] 为改善电子和空穴注入不平衡的问题，本发明提出一种发光材料组合物，所述发光材料组合物用以制备发光器件的发光层，通过在发光层中掺杂电子受体掺杂剂，实现改善电子和空穴注入不平衡的问题。具体地，在本发明提供的发光材料组合物的具体实施例中，所述发光材料组合物包括发光材料、电子受体掺杂剂、第一有机溶剂和第二有机溶剂，

其中,所述第一有机溶剂用以分散所述发光材料,所述第二有机溶剂用以分散所述电子受体掺杂剂。

[0041] 如此,所述发光材料组合物包括发光材料、电子受体掺杂剂、第一有机溶剂和第二有机溶剂,通过在发光层的发光材料中掺杂所述电子受体掺杂剂,一方面能够使发光层能带弯曲,减少空穴的注入势垒,另一方面也能提高发光层的空穴传输能力和速率,而且也能改善空穴在发光层和空穴传输层界面处的注入问题,从而改善了电子和空穴注入不平衡的问题;同时,通过将所述发光材料和电子受体掺杂剂分别采用所述第一有机溶剂和第二有机溶剂来分散,使得所述发光材料和电子受体掺杂剂的溶解性较好,且制备成发光层时的成膜性好、不易析出,避免了以单一溶剂同时分散所述发光材料和电子受体掺杂剂时存在溶解困难、电子受体掺杂剂成膜时易析出、成膜质量差的问题。

[0042] 所述发光器件包括但不限于为量子点发光二极管(QLED)或者有机发光二极管(OLED),当所述发光层的发光材料为量子点材料时,则所述发光器件为QLED,当所述发光层的发光材料为有机发光材料时,则所述发光器件为OLED。在本发明提供的实施例中,所述发光器件优选为QLED,对应地,所述发光材料包括量子点,所形成的发光层称之为量子点发光层。通过将所述电子受体掺杂剂掺杂到量子点发光层中,较深的HOMO能级能够夺取量子点价带中的电子,从而提高量子点层的空穴浓度,实现p型掺杂,空穴迁移率也由此提高;同时,掺杂p型分子后的量子点的费米能级会有所下移,导致量子点层与空穴传输层的接触界面形成向上的能带弯曲,降低空穴的注入势垒,提高空穴的注入效率。

[0043] 在本发明实施例中,所述电子受体掺杂剂优选为p型有机小分子,具体为2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌(F4-TCNQ)和1,3,4,5,7,8-六氟四氰基萘醌二甲烷(F6-TCNNQ)中的至少一种,既可以是上述两种物质中的任意一种,也可以是两种物质的混合物。所述F4-TCNQ和F6-TCNNQ的结构如下:



[0045] 在本发明提供的发光材料组合物的一实施例中,所述电子受体掺杂剂为F4-TCNQ,其应用于发光二极管的发光层时的掺杂示意图如图3所示。在本发明提供的发光材料组合物的另一实施例中,所述电子受体掺杂剂为F6-TCNNQ,其应用于发光二极管的发光层时的掺杂示意图如图4所示。所述F4-TCNQ和F6-TCNNQ是一类强电子受体掺杂剂,较深的LUMO能级(-5.25eV/-5.45eV)能够夺取宿主的HOMO能级中的电子,从而实现p型掺杂。

[0046] 所述电子受体掺杂剂在掺杂至发光材料中时,掺杂量过低,对电子和空穴注入不平衡问题的改善效果不够理想,掺杂量过多,又容易影响发光层的发光性能等,因此,在本发明提供的具体实施例中,所述电子受体掺杂剂的掺杂量优选设置为:所述电子受体掺杂剂的质量为所述发光材料质量的0.1~10%。如此,所述电子受体掺杂剂的掺杂量较为适中,既能较好的改善电子和空穴注入不平衡的问题,也能保证发光层的发光性能。

[0047] 所述第一有机溶剂在具体选择时,包括但不限于选自四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、正

辛烷、正己烷、二氯甲烷、三氯甲烷、1,4-二氧杂环己烷、四氢萘、十四烷、十六烷、正辛基苯、十四酸异丙酯、癸基环己烷、十氢萘、十六烯、联环己烷、十一烷基环己烷、长叶烯、环十二烯、正辛基环己烷、十二烷基环己烷、十二烷基苯、十一烷基环己烷、正辛基苯基醚和甲基丙烯酸异冰片酯中的至少一种,既可以是上述有机溶剂中的任意一种,也可以是其中两种或两种以上的混合溶剂,均属于本发明的保护范围。在本发明的具体实施例中,所述第一有机溶剂优选为上述有机溶剂中的任意一种,如此,有利于简化所述发光材料组合物的配方,简化所述发光材料组合物的配制工艺。

[0048] 所述第二有机溶剂在具体选择时,包括但不限于选自甲苯、二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、三甲苯、氯苯和邻二氯苯中的至少一种,既可以是上述有机溶剂中的任意一种,也可以是其中两种或两种以上的混合溶剂,均属于本发明的保护范围。同样地,在本发明的具体实施例中,所述第二有机溶剂优选为上述有机溶剂中的任意一种,如此,有利于简化所述发光材料组合物的配方,简化所述发光材料组合物的配制工艺。

[0049] 基于上述提供的发光材料与电子受体掺杂剂的质量比例关系,进一步限定所述发光材料在所述发光材料组合物中的浓度,具体为所述发光材料在所述发光材料组合物中的浓度优选为5~15mg/mL。如此,有利于保证所述发光材料和电子受体掺杂剂在所述发光材料组合物中的充分分散。此外,在所述发光材料与电子受体掺杂剂的质量比例以及所述发光材料在组合物中的浓度确定的情况下,即可推算出所述发光材料组合物中的第一有机溶剂和第二有机溶剂的体积比,在此不做赘述。在本发明提供的一些实施例中,所述第一有机溶剂和第二有机溶剂的体积比优选为1:9~9:1。

[0050] 基于上述提供的发光材料组合物,本发明还提出一种如上所述的发光材料组合物的制备方法,在具体实施例中,可以是将所述第一有机溶剂与所述第二有机溶剂混合形成混合溶剂,然后将所述发光材料和所述电子受体掺杂剂加入至该混合溶剂中,充分混合均匀即可。也可以是将所述发光材料利用所述第一有机溶剂配制成为发光材料溶液,将所述电子受体掺杂剂利用所述第二有机溶剂配制成为电子受体掺杂剂溶液,然后将两种溶液混合均匀即可。在本发明提供的发光材料组合的制备方法的一实施例中,优选为采用分步法,具体地,所述发光材料组合物的制备方法包括以下步骤:

[0051] 步骤S10、将发光材料分散于第一有机溶剂中,得到发光材料分散液;

[0052] 步骤S20、将电子受体掺杂剂分散于第二有机溶剂中,得到电子受体掺杂剂分散液;

[0053] 步骤S30、将所述发光材料分散液和所述电子受体掺杂剂分散液混合均匀,得到发光材料组合物。

[0054] 将所述发光材料按比例加入到所述第一有机溶剂中,可以借助于震荡、超声、搅拌等方式加快所述发光材料的快速和均匀分散,制得发光材料分散液。将所述电子受体掺杂剂按比例加入到所述第二有机溶剂中,同样可以借助于震荡、超声、搅拌等方式加快所述电子受体掺杂剂的快速和均匀分散,制得电子受体掺杂剂分散液。

[0055] 可以理解的是,所述步骤S10和步骤S20的先后顺序不做限定,可以是步骤S10在前、步骤S20在后,也可以是步骤S10在后、步骤S20在前,或者同步进行,均属于本发明的保护范围,只需要在步骤S30之前分别完成所述发光材料分散液和所述电子受体掺杂剂分散液的制备即可。在分别完成两个分散液的制备之后,将两者充分混合均匀,即制备得到所述

发光材料组合物。通过分步配制的方式,有助于所述发光材料和电子受体掺杂剂各自的快速和均匀分散,也有利于所述发光材料和电子受体掺杂剂在所述发光材料组合物中的均匀分散。

[0056] 优选地,为了保证所述发光材料和所述电子受体掺杂剂的充分均匀混合,在本发明实施例中,优选为步骤S30按照以下方式进行:将所述电子受体掺杂剂分散液逐滴滴入所述发光材料分散液中,并且每滴入一滴所述电子受体掺杂剂分散液后均震荡混合均匀,直至所述电子受体掺杂剂分散液添加完毕,得到发光材料组合物。如此,通过每滴加一滴所述电子受体掺杂剂分散液后,均通过震荡使所述发光材料分散液和所述电子受体掺杂剂分散液充分混合均匀,从而保证所述发光材料和电子受体掺杂剂在所制得的发光材料组合物中的充分均匀分散。

[0057] 本发明还提出一种发光二极管,图5至图7为本发明提供的发光二极管的具体实施例。本发明提供的发光二极管的发光层的材质包括发光材料和电子受体掺杂剂。通过在所述发光层中掺杂电子受体掺杂剂,改善了发光二极管存在的电子和空穴注入不平衡的问题。所述发光二极管包括但不限于为QLED或OLED,优选为QLED,具有发光波长可调、发光量子效率高、色纯度好、使用寿命长等优点,对应地,所述发光层为量子点发光层。通过将所述电子受体掺杂剂掺杂到量子点发光层中,较深的HOMO能级能够夺取量子点价带中的电子,从而提高量子点层的空穴浓度,实现p型掺杂,空穴迁移率也由此提高;同时,掺杂p型分子后的量子点的费米能级会有所下移,导致量子点层与空穴传输层的接触界面形成向上的能带弯曲,降低空穴的注入势垒,提高空穴的注入效率。

[0058] 具体地,所述发光二极管可以是正置器件,也可以是倒置器件,在本发明实施例中优选为倒置器件,其具体结构与图1所示的结构相类似,包括依次设置的第一电极、电子传输层、量子点发光层、空穴传输层和第二电极,其中,所述发光层的材质包括量子点和电子受体掺杂剂。所述电子传输层、量子点发光层、空穴传输层的设置层数不做限制,均可以设置为一层或多层,且各自的设置层数彼此独立。此外,所述电子掺杂受体掺杂剂在掺杂至所述量子点发光层中时,其掺杂位置不做限定,具体由所采用的制备方法来决定其掺杂位点,例如可以是掺杂在所述量子点发光层中,即所述电子受体掺杂剂与所述量子点之间均匀混合分散;更优选为所述电子受体掺杂剂掺杂于所述量子点发光层靠近所述空穴传输层的一侧,如此,更有利于提高所述电子受体掺杂剂的掺杂对电子和空穴传输不平衡问题的改善效果。

[0059] 所述第一电极(阴极)为透明的氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锌铝(AZO)、氧化铟镓锌(IGZO)中的一种。所述电子传输层的材质包括氧化锌(ZnO)、氧化钛(TiO₂)、氧化锡(SnO₂)和掺镁氧化锌(ZnMgO)中的至少一种。所述量子点发光层中的量子点选自II-VI族、III-V族、或IV-VI族组成的半导体化合物及其核壳结构中的至少一种,优选为镉基量子点。所述量子点发光层所掺杂的电子受体掺杂剂包括F4-TCNQ和F6-TCNNQ中的至少一种。所述空穴传输层的材质包括聚乙烯咪唑(PVK)、三氧化钼(MoO₃)、聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](poly-TPD)、聚[(9,9-二正辛基芴基-2,7-二基)-alt-(4,4'-(N-(4-正丁基)苯基)-二苯胺)](TFB)、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)中的至少一种。所述第二电极(阳极)为金属铝(Al)、银(Ag)、金(Au)、钙(Ca)、钡(Ba)、镁(Mg)等及其合金中的至少一种。此外,所述发光二极管还包括衬底,可以为硬性衬底或柔性衬底。

[0060] 具体地,在本发明提供的发光二极管的一实施例中,所述发光二极管的结构如图5所示,包括依次设置的阴极(ITO)、电子传输层(ZnO)、量子点(QDs)掺杂F4-TCNQ发光层、第一空穴传输层(NPB)、第二空穴传输层(MoO₃)和阳极(A1);其能级示意图如图6所示,载流子注入示意如图7所示。对比图2和图5至图7可以看出,相比于现有技术,本发明实施例通过在量子点发光层中掺杂电子受体掺杂剂,降低了空穴的注入势垒,从而可以改善电子和空穴注入不平衡的问题,并进而改善发光二极管发光效率低、寿命不佳的问题。

[0061] 进一步地,本发明还提出一种发光二极管的制备方法,包括以下步骤:取如上所述的发光材料组合物作为原料,依次进行涂膜、抽真空处理和热处理,制备形成发光层;其中,所述发光材料组合物按照上述提供的发光复合肥物的制备方法制得。根据所述发光二极管为正置器件或者倒置器件,其制备方法也有所不同,具体可参照现有技术,只要采用如上所述的发光材料组合物作为制备发光层的原料即可,此处以所述发光二极管为倒置器件为例,所述发光二极管的制备方法包括:

[0062] 步骤S100、提供一衬底,在所述衬底上制备阴极层;

[0063] 步骤S200、在所述阴极层上制备电子传输层;

[0064] 步骤S300、将所述发光材料组合物在所述电子传输层上进行涂膜,形成液膜之后进行抽真空,去除所述发光材料组合物中的溶剂,然后进行热处理,制备形成掺杂有电子受体掺杂剂的量子点发光层;

[0065] 步骤S400、在所述量子点发光层上依次制备空穴传输层和阳极层。

[0066] 更进一步地,步骤S400中,所述抽真空处理的真空度为200~400pa、处理时间为5~20min,在此条件下,即可快速且有效地将所述发光材料组合物中的溶剂去除。所述热处理的处理温度为110~130℃、处理时间为10~40min。

[0067] 本发明还提出一种显示装置,所述显示装置包括但不限于为手机、电脑、电视机等的显示屏,所述显示装置包括发光二极管,所述发光二极管的具体结构参照上述实施例。由于本发明发光二极管采用了上述所有实施例的全部技术方案,因此至少具有上述实施例的技术方案所带来的所有有益效果,在此不再一一赘述。

[0068] 以下结合具体实施例和附图对本发明的技术方案作进一步详细说明,应当理解,以下实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0069] 实施例1

[0070] 发光材料组合物包括量子点(红色CdSe/ZnSe/ZnS)、F4-TCNQ、正辛基苯和甲苯;其中,镉基量子点的浓度为10mg/mL,F4-TCNQ的浓度为0.5mg/mL,正辛基苯和甲苯的体积比为9:1。

[0071] 实施例2

[0072] 发光材料组合物包括量子点(红色CdSe/ZnSe/ZnS)、F4-TCNQ、联环己烷和甲苯;其中,镉基量子点的浓度为10mg/mL,F4-TCNQ的浓度为0.5mg/mL,联环己烷和甲苯的体积比为9:1。

[0073] 实施例3

[0074] 发光材料组合物包括量子点(红色CdSe/ZnSe/ZnS)、F4-TCNQ、十四酸异丙酯和甲苯;其中,镉基量子点的浓度为10mg/mL,F4-TCNQ的浓度为0.5mg/mL,十四酸异丙酯和甲苯的体积比为9:1。

[0075] 实施例4

[0076] 发光材料组合物包括量子点(红色CdSe/ZnSe/ZnS)、F4-TCNQ、长叶烯和甲苯;其中,镉基量子点的浓度为10mg/mL,F4-TCNQ的浓度为0.5mg/mL,长叶烯和甲苯的体积比为9:1。

[0077] 实施例5

[0078] 发光材料组合物包括量子点(红色CdSe/ZnSe/ZnS)、F6-TCNNQ、四氢呋喃和二甲苯;其中,镉基量子点的浓度为10mg/mL,F6-TCNNQ的浓度为1mg/mL,四氢呋喃和二甲苯的体积比为9:1。

[0079] 实施例6

[0080] 发光材料组合物包括量子点(红色CdSe/ZnSe/ZnS)、F6-TCNNQ、正辛基环己烷和间二甲苯;其中,镉基量子点的浓度为10mg/mL,F4-TCNQ的浓度为0.01mg/mL,正辛基环己烷和间二甲苯的体积比为1:9。

[0081] 实施例7

[0082] 发光材料组合物包括量子点(红色CdSe/ZnSe/ZnS)、F4-TCNQ、F6-TCNNQ、正辛基环己烷和间二甲苯;其中,镉基量子点的浓度为5mg/mL,F4-TCNQ和F6-TCNNQ的总浓度为0.01mg/mL,正辛基环己烷和间二甲苯的体积比为1:9。

[0083] 实施例8

[0084] 发光材料组合物包括量子点(红色CdSe/ZnSe/ZnS)、F4-TCNQ、正辛烷和三甲苯;其中,镉基量子点的浓度为5mg/mL,F4-TCNQ的浓度为0.05mg/mL,正辛烷和三甲苯的体积比为5:1。

[0085] 实施例9

[0086] 发光材料组合物包括量子点(红色CdSe/ZnSe/ZnS)、F4-TCNQ、十四烷和氯苯;其中,镉基量子点的浓度为15mg/mL,F4-TCNQ的浓度为0.75mg/mL,十四烷和氯苯的体积比为1:5。

[0087] 实施例10

[0088] 发光材料组合物的组成与实施例1相同,制备方法为:

[0089] (1) 将量子点分散于正辛基苯中,配制成为量子点分散液;

[0090] (2) 将F4-TCNQ分散于甲苯中,配制成为F4-TCNQ分散液;

[0091] (3) 将配制得到的F4-TCNQ分散液逐滴滴入量子点分散液中,每滴加1滴后摇晃震荡均匀,直至F4-TCNQ分散液添加完毕,制得发光材料组合物。

[0092] 实施例11

[0093] 发光材料组合物的组成与实施例2相同,制备方法为:

[0094] (1) 将量子点分散于联环己烷中,配制成为量子点分散液;

[0095] (2) 将F4-TCNQ分散于甲苯中,配制成为F4-TCNQ分散液;

[0096] (3) 将配制得到的F4-TCNQ分散液逐滴滴入量子点分散液中,每滴加1滴后摇晃震荡均匀,直至F4-TCNQ分散液添加完毕,制得发光材料组合物。

[0097] 实施例12

[0098] 发光材料组合物的组成与实施例3相同,制备方法为:

[0099] (1) 将量子点分散于十四酸异丙酯中,配制成为量子点分散液;

- [0100] (2) 将F4-TCNQ分散于甲苯中,配制成为F4-TCNQ分散液;
- [0101] (3) 将配制得到的F4-TCNQ分散液逐滴滴入量子点分散液中,每滴加1滴后摇晃震荡均匀,直至F4-TCNQ分散液添加完毕,制得发光材料组合物。
- [0102] 实施例13
- [0103] 发光材料组合物的组成与实施例4相同,制备方法为:
- [0104] (1) 将量子点分散于长叶烯中,配制成为量子点分散液;
- [0105] (2) 将F4-TCNQ分散于甲苯中,配制成为F4-TCNQ分散液;
- [0106] (3) 将配制得到的F4-TCNQ分散液逐滴滴入量子点分散液中,每滴加1滴后摇晃震荡均匀,直至F4-TCNQ分散液添加完毕,制得发光材料组合物。
- [0107] 实施例14
- [0108] 发光二极管的制备方法为:
- [0109] (1) 以透明导电薄膜ITO作为阳极,厚度为50nm;
- [0110] (2) 在阳极上利用溶液法沉积MgZnO作为电子传输层(其中Mg的掺杂比例为5%,MgZnO浓度为30mg/ml,转速3000rpm 30s,形成液膜后于100°C下热处理10min),最终厚度为50nm;
- [0111] (3) 取实施例1的发光材料组合物作为原料,在电子传输层上利用溶液法沉积复合量子点发光层(转速1500rpm 30s,形成液膜后在真空仓中抽真空至300pa处理10min,然后再在120°C下热处理10min),最终厚度为12nm;
- [0112] (4) 在复合量子点发光层上蒸镀法沉积NPB作为第一空穴传输层,厚度为30nm;
- [0113] (5) 在第一空穴传输层上蒸镀法沉积MoO₃作为第二空穴传输层,厚度为20nm;
- [0114] (6) 在第二空穴传输层上利用蒸镀法沉积Al作为阴极,厚度为100nm。
- [0115] 实施例15
- [0116] 发光二极管的制备方法为:
- [0117] (1) 以透明导电薄膜ITO作为阳极,厚度为50nm;
- [0118] (2) 在阳极上利用溶液法沉积MgZnO作为电子传输层(其中Mg的掺杂比例为5%,MgZnO浓度为30mg/ml,转速3000rpm 30s,形成液膜后于100°C下热处理10min),最终厚度为50nm;
- [0119] (3) 取实施例2的发光材料组合物作为原料,在电子传输层上利用溶液法沉积复合量子点发光层(转速1500rpm 30s,形成液膜后在真空仓中抽真空至300pa处理10min,然后再在120°C下热处理10min),最终厚度为12nm;
- [0120] (4) 在复合量子点发光层上蒸镀法沉积NPB作为第一空穴传输层,厚度为30nm;
- [0121] (5) 在第一空穴传输层上蒸镀法沉积MoO₃作为第二空穴传输层,厚度为20nm;
- [0122] (6) 在第二空穴传输层上利用蒸镀法沉积Al作为阴极,厚度为100nm。
- [0123] 实施例16
- [0124] 发光二极管的制备方法为:
- [0125] (1) 以透明导电薄膜ITO作为阳极,厚度为50nm;
- [0126] (2) 在阳极上利用溶液法沉积MgZnO作为电子传输层(其中Mg的掺杂比例为5%,MgZnO浓度为30mg/ml,转速3000rpm 30s,形成液膜后于100°C下热处理10min),最终厚度为50nm;

[0127] (3) 取实施例3的发光材料组合物作为原料,在电子传输层上利用溶液法沉积复合量子点发光层(转速1500rpm 30s,形成液膜后在真空仓中抽真空至300pa处理10min,然后再在120℃下热处理10min),最终厚度为12nm;

[0128] (4) 在复合量子点发光层上蒸镀法沉积NPB作为第一空穴传输层,厚度为30nm;

[0129] (5) 在第一空穴传输层上蒸镀法沉积MoO₃作为第二空穴传输层,厚度为20nm;

[0130] (6) 在第二空穴传输层上利用蒸镀法沉积Al作为阴极,厚度为100nm。

[0131] 实施例17

[0132] 发光二极管的制备方法为:

[0133] (1) 以透明导电薄膜ITO作为阳极,厚度为50nm;

[0134] (2) 在阳极上利用溶液法沉积MgZnO作为电子传输层(其中Mg的掺杂比例为5%,MgZnO浓度为30mg/ml,转速3000rpm 30s,形成液膜后于100℃下热处理10min),最终厚度为50nm;

[0135] (3) 取实施例4的发光材料组合物作为原料,在电子传输层上利用溶液法沉积复合量子点发光层(转速1500rpm 30s,形成液膜后在真空仓中抽真空至300pa处理10min,然后再在120℃下热处理10min),最终厚度为12nm;

[0136] (4) 在复合量子点发光层上蒸镀法沉积NPB作为第一空穴传输层,厚度为30nm;

[0137] (5) 在第一空穴传输层上蒸镀法沉积MoO₃作为第二空穴传输层,厚度为20nm;

[0138] (6) 在第二空穴传输层上利用蒸镀法沉积Al作为阴极,厚度为100nm。

[0139] 实施例18

[0140] 发光二极管的制备方法为:

[0141] (1) 以透明导电薄膜ITO作为阳极,厚度为50nm;

[0142] (2) 在阳极上利用溶液法沉积MgZnO作为电子传输层(其中Mg的掺杂比例为5%,MgZnO浓度为30mg/ml,转速3000rpm 30s,形成液膜后于100℃下热处理10min),最终厚度为50nm;

[0143] (3) 取实施例1的发光材料组合物作为原料,在电子传输层上利用溶液法沉积复合量子点发光层(转速1500rpm 30s,形成液膜后在真空仓中抽真空至200pa处理15min,然后再在110℃下热处理20min),最终厚度为12nm;

[0144] (4) 在复合量子点发光层上蒸镀法沉积NPB作为第一空穴传输层,厚度为30nm;

[0145] (5) 在第一空穴传输层上蒸镀法沉积MoO₃作为第二空穴传输层,厚度为20nm;

[0146] (6) 在第二空穴传输层上利用蒸镀法沉积Al作为阴极,厚度为100nm。

[0147] 实施例19

[0148] 发光二极管的制备方法为:

[0149] (1) 以透明导电薄膜ITO作为阳极,厚度为50nm;

[0150] (2) 在阳极上利用溶液法沉积MgZnO作为电子传输层(其中Mg的掺杂比例为5%,MgZnO浓度为30mg/ml,转速3000rpm 30s,形成液膜后于100℃下热处理10min),最终厚度为50nm;

[0151] (3) 取实施例1的发光材料组合物作为原料,在电子传输层上利用溶液法沉积复合量子点发光层(转速1500rpm 30s,形成液膜后在真空仓中抽真空至400pa处理5min,然后再在130℃下热处理40min),最终厚度为12nm;

[0152] (4) 在复合量子点发光层上蒸镀法沉积NPB作为第一空穴传输层,厚度为30nm;

[0153] (5) 在第一空穴传输层上蒸镀法沉积MoO₃作为第二空穴传输层,厚度为20nm;

[0154] (6) 在第二空穴传输层上利用蒸镀法沉积Al作为阴极,厚度为100nm。

[0155] 实施例20

[0156] 发光二极管的制备方法为:

[0157] (1) 以透明导电薄膜ITO作为阳极,厚度为50nm;

[0158] (2) 在阳极上利用溶液法沉积MgZnO作为电子传输层(其中Mg的掺杂比例为5%, MgZnO浓度为30mg/ml,转速3000rpm 30s,形成液膜后于100℃下热处理10min),最终厚度为50nm;

[0159] (3) 取实施例1的发光材料组合物作为原料,在电子传输层上利用溶液法沉积复合量子点发光层(转速1500rpm 30s,形成液膜后在真空仓中抽真空至300pa处理10min,然后再在120℃下热处理30min),最终厚度为12nm;

[0160] (4) 在复合量子点发光层上蒸镀法沉积NPB作为第一空穴传输层,厚度为30nm;

[0161] (5) 在第一空穴传输层上蒸镀法沉积MoO₃作为第二空穴传输层,厚度为20nm;

[0162] (6) 在第二空穴传输层上利用蒸镀法沉积Al作为阴极,厚度为100nm。

[0163] 对比例

[0164] 发光二极管的制备方法与实施例14相同,不同之处在于量子点发光层中没有掺杂电子受体掺杂剂。

[0165] 实施例14至实施例20制备得到的发光二极管的相关性能测试结果如下表1所示。表1中,V@10mA/cm²表示电流密度为10mA/cm²时对应的驱动电压;EQE@10mA/cm²表示电流密度为10mA/cm²时对应的EQE;T95 (h) @1000cd/m²表示器件在初始亮度为1000cd/m²下持续点亮,当亮度衰减至初始亮度的95% (此处为950cd/m²)时所经历的时间

[0166] 表1各实施例制备的发光二极管的性能测试结果

[0167]	V (v) @10mA/cm ²	EQE (%) @10mA/cm ²	T95 (h) @1000cd/m ²
实施例14	3.6	7.1	2012
实施例15	3.4	7.88	2064
实施例16	3.4	7.0	1793
实施例17	3.2	6.3	1238
实施例18	3.3	7.2	2004
实施例19	3.4	7.3	1986
实施例20	3.2	7.1	1845
对比例	1.8	4.9	947

[0168] 由表1中的测试数据可以看出,本发明实施例提供的发光材料组合物在用于制备量子点发光二极管中的发光层使用时,通过在量子点发光层中掺杂电子受体掺杂剂,使得制备所得的QLED具有较高的发光效率和使用寿命。

[0169] 以上仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包括在本发明的专利保护范围内。

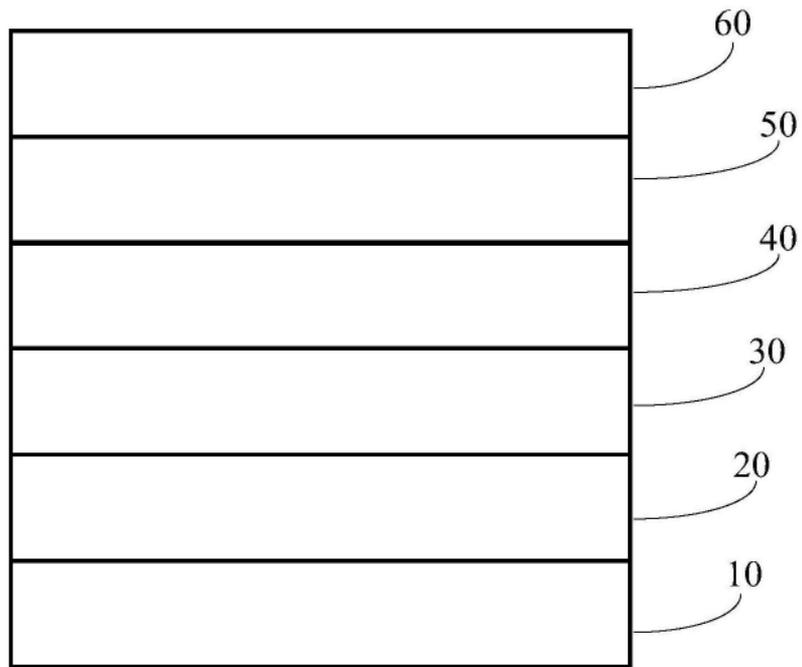


图1

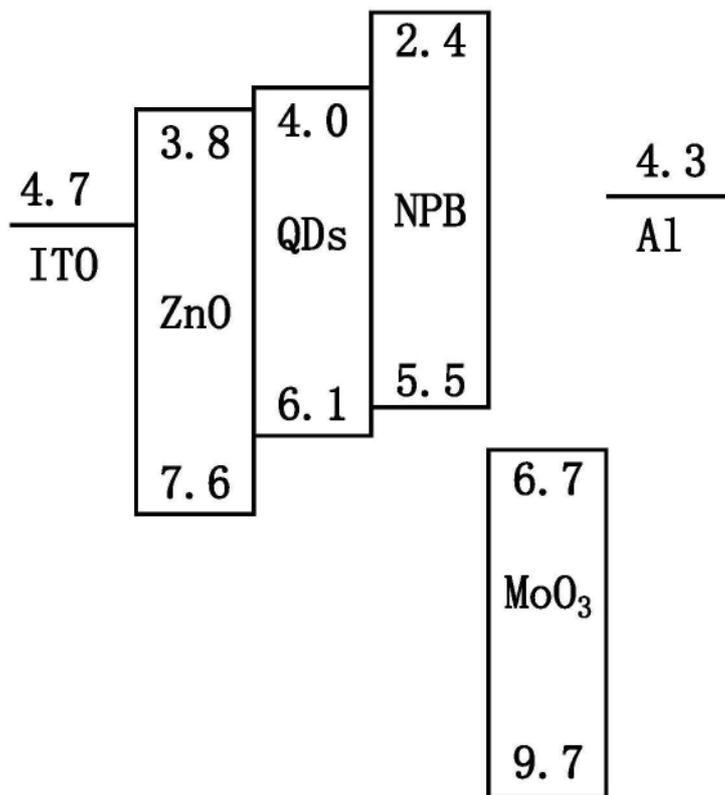


图2

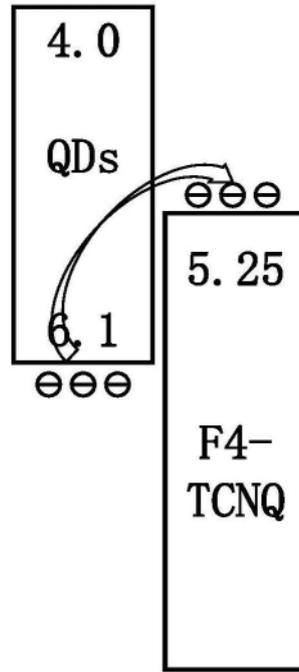


图3

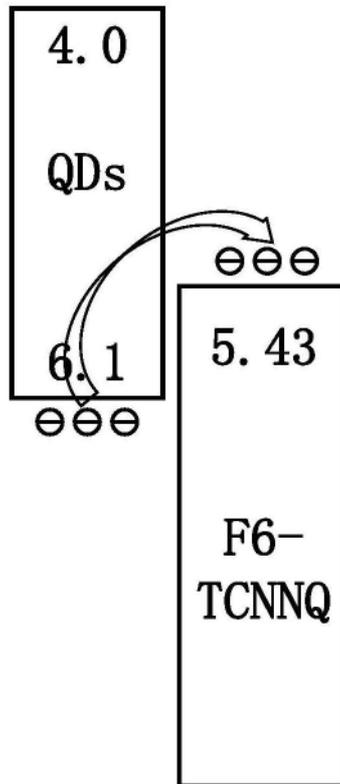


图4

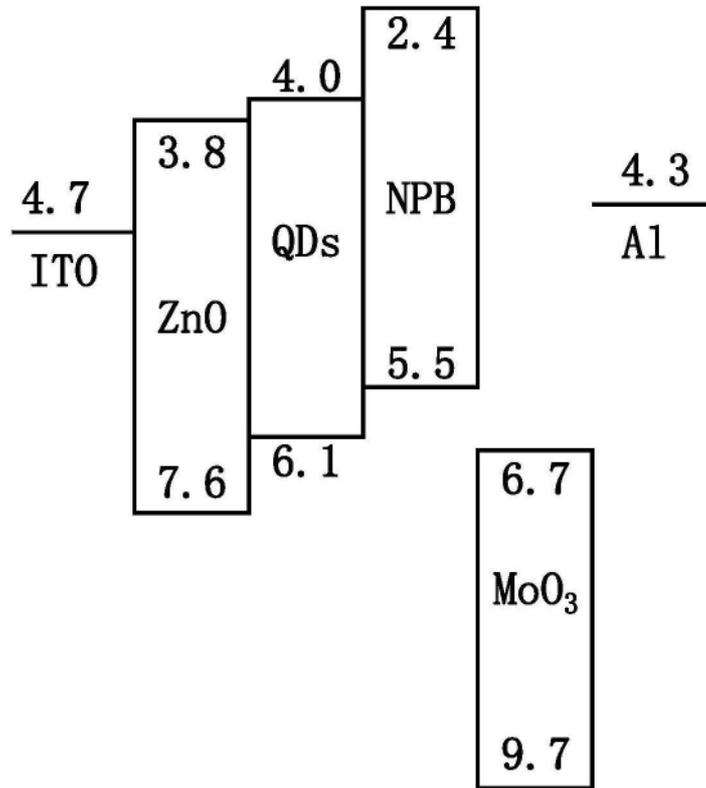


图5

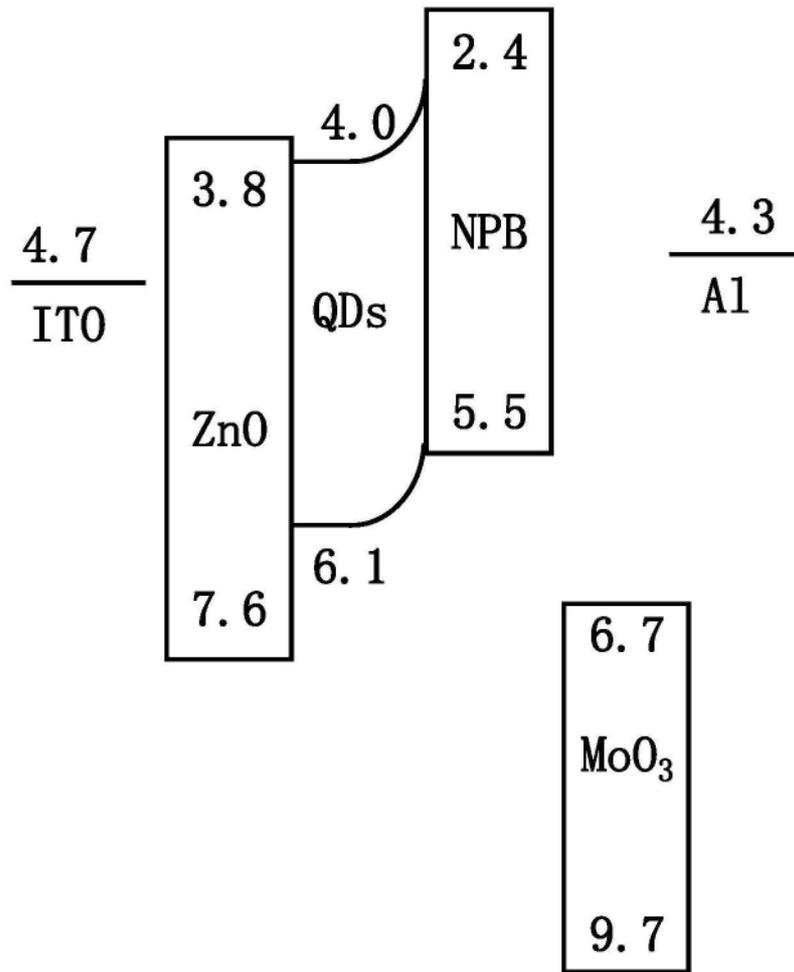


图6

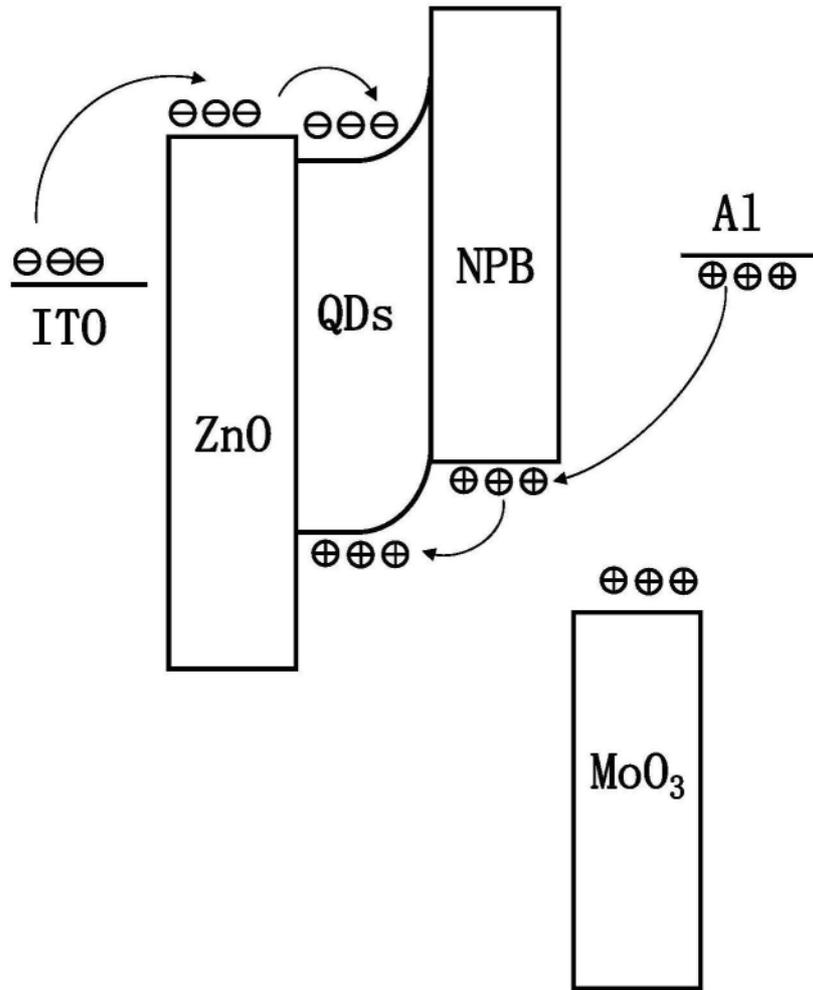


图7